Beitrag

zu den

Reaktionen der Säurechloride.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Hugo Springer

aus Isny (Württemberg).

Erlangen.

K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.

1894.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. E. Beckmann.

Promotionsprüfung: 28. November 1894.

Meiner teueren Mutter

in

Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0206

Einleitung.

Nachdem Baumann die Einwirkung von Benzoylchlorid auf primäre, secundäre und tertiäre Amine studiert und die entsprechenden Ester dargestellt hatte, arbeitete Hinzberg[1]) über das Verhalten dieser Basen zu anderen Säurechloriden und studierte die Einwirkung von Essigsäurechlorid, Acetylchlorid, Phenylessigsäurechlorid und Phenylsulfochlorid, wobei er fand, dass bei Gegenwart von Alkali die Säurechloride in folgender Weise wirken: Die tertiären Basen treten gar nicht in Reaktion, die secundären geben mit den Säurechloriden direkt Verbindungen mit neutralem Charakter, welche durch geeignete Extraktionsmittel wie Äther isoliert werden können, dagegen bleiben die primären Basen als Sulfoverbindungen in der alkalisch-wässrigen Flüssigkeit gelöst. Die sich hieraus ergebende Trennungsmethode sollte nun auf Gemische von verschiedenen Aminen in Anwendung gebracht werden.

Als Amingemische wurden zunächst die basischen Bestandteile der Häringslake sowie Gemenge, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Äthylenbromid entstehen, in ihrem Verhalten zu Phenylsulfochlorid ins Auge gefasst.

Die so erhaltenen Gemenge von Aminen erwiesen sich jedoch so sehr mit anderweitigen Substanzen vermengt, dass im wesentlichen nur Schmelzpunktsdepressionen sie von den Sulfonverbindungen des Ammoniaks zu unterscheiden gestatten.

---

[1]) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XXIII. 2963.

Inzwischen waren von anderer Seite im hiesigen Laboratorium Versuche angestellt worden, welche ergaben, dass die verschiedenen Säurechloride sich den Basen gegenüber nicht völlig analog verhalten. In der Meinung, dass Phtalylchlorid sich besser zur Trennung von Aminbasen eignen könnte, wurde mit demselben ein Versuch gemacht und als Aminbase zunächst Anilin gewählt. Dabei zeigte sich, dass bei sehr vorsichtigem Arbeiten sich eine bisher nicht beobachtete Verbindung bildete, welche sehr leicht in das schon früher bekannte Phtalanil übergeht.

Nachdem im hiesigen Laboratorium von Kieffer[1]) festgestellt worden war, dass die Einwirkung von Säurechloriden zu Verbindungen von ganz verschiedenem Charakter führen kann, wurde das Verhalten von Phtalylchlorid gegen Aldoxime und Ketoxime genauer studiert. Es zeigte sich zunächst, dass die Antialdoxime viel beständigere Verbindungen als die Synaldoxime waren, indem mit den letzteren keine Verbindungen der Oxime sondern direkt Zersetzungsprodukte derselben erhalten worden waren. Wo Phtalylderivate resultierten, gaben dieselben bei der Verseifung das ursprüngliche Oxim zurück. Da Kieffer[2]) nur aus den Benzoylderivaten die ursprünglichen Oxime, aus den Benzolsulfonderivaten dagegen nur deren Umlagerungsprodukte regenerieren konnte, wurde zunächst Ortho-Nitrobenzylchlorid zur Anwendung gebracht, um zu sehen, ob durch Einführung der stark negativen NO_2-Gruppe das Verhalten der Sulfonverbindung hervortrete. Das war aber nicht der Fall. Als aber nun Naphtylsulfochlorid verwendet wurde, entstanden in Analogie mit Kieffer Körper, welche beim Verseifen nur die Umlagerungsprodukte der Oxime gaben.

---

[1]) und [2]) Beitrag zu den Reaktionen der Säurechloride. Erlangen 1894.

Säurederivate von Aminen.

Wie oben angedeutet, wurde versucht, durch Einwirkung von Phenylsulfochlorid auf die in der Häringslake vorkommenden Amine diese näher zu charakterisieren. Da die Rohlake hiezu nicht direkt brauchbar ist, wurde ein Quantum Lake nach Vermischen mit Calciumhydroxyd mittelst Wasserdampf destilliert. Die übergegangene alkalisch reagierende Aminlösung wurde mit Salzsäure neutralisiert und durch Abdampfen im Vacuum concentriert.

Eine andere Probe der Lake wurde mit Salzsäure stark angesäuert und bis zur Konsistenz eines dünnen Extraktes abgedampft, von den sich abscheidenden unorganischen Salzen getrennt und mit Tierkohle entfärbt.

Eine dritte Portion Lake wurde zunächst koliert, dann auf ein eigens hiefür angefertigtes grosses Wittsches Filter, das mit einer kräftigen Pumpe verbunden war, gebracht und mit Tierkohle entfärbt.

Proben der so vorbereiteten ziemlich farblosen Lösungen von Amingemischen wurden mit überschüssiger Kalilauge versetzt und langsam Benzolsulfochlorid zugetröpfelt, so lange der Geruch nach demselben bei geringem Erwärmen noch verschwand; die gebildeten Phenylsulfonverbindungen wurden mit Äther ausgeschüttelt. Die gelösten freien tertiären Basen wurden mit Wasserdampf abdestilliert. Die Trennung der in der alkalischen Lösung enthaltenen primären Basen geschah durch Neutralisieren mit Salzsäure und nachheriges Ausschütteln mit Äther. Aus der Ätherlösung resultierten nach dem Entwässern, Abdunsten und mehrmaligen Umkrystallisieren farblose blättrige Krystalle vom Schmelzpunkt 134°; leichtlöslich in Äther und Kalilauge; auf

Platinblech erwärmt, brennen dieselben nach dem Entfernen des Brenners mit gelber Flamme weiter.

Die ätherische Lösung der Sulfonamide secundärer Basen hinterliess nach dem Abdunsten eine schwach gelbliche Krystallmasse vom Schmelzpunkt 148°, welche äusserst unbeständig war.

Die im Destillat enthaltenen tertiären Basen wurden in die Chlorhydrate verwandelt und vorsichtig zur Trockene gebracht; sie erwiesen sich als Chlorammonium, dem ein verbrennlicher organischer Körper in ganz geringer Menge beigemischt war.

Um Vergleiche anstellen zu können, wurde Ammoniak bei Gegenwart von Kalilauge mit Phenylsulfochlorid behandelt und unter denselben Bedingungen, wie oben für die Sulfonverbindungen der primären Basen erörtert, farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 150° erhalten, welche beständig und leicht löslich in Äther und Alkali waren. Gleiche Mengen dieser Krystalle mit den bei 148° schmelzenden, welche aus Häringslake erhalten worden waren, zusammengeschmolzen, zeigten keine erhebliche Änderung im Schmelzpunkt. Die aus Lake erhaltene Sulfonverbindung bestand demnach zur Hauptsache aus Benzolsulfamid.

Nun wurden molekulare Mengen von Äthylenbromid und alkoholischem Ammonik in einer Druckflasche einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, die Flüssigkeit zur Trockene verdampft, mit absolutem Alkohol erschöpft und der Alkohol verjagt; die hinterbliebene Krystallmasse wurde mit Kalilauge und Phtalylchlorid geschüttelt und wie oben weiter behandelt, allein es konnten keine ammoniumsalzfreien Krystallisationen erhalten werden. Zur Trennung von rohen Basengemischen dürfte sich demnach das Benzolsulfochlorid nicht ohne weiteres eignen.

Phtalylaniline.

Nachdem die vorstehenden Versuche mit Benzolsulfochlorid zu keinen günstigen Resultaten geführt hatten, lag der Gedanke nahe, das Verhalten eines anderen Säurechlorides zu prüfen; es wurde zunächst die Einwirkung von Phtalylchlorid auf Anilin ins Auge gefasst.

Anilin wurde mit Natronlauge versetzt und Phtalylchlorid vorsichtig tropfenweise zugesetzt, wobei das Gemenge sich stark erwärmte und deshalb mit Eis gekühlt wurde; es wurde darauf gesehen, dass die Mischung stets alkalische Reaktion zeigte. Die nach einigem Schütteln entstehende Masse ist schwer löslich in Äther, kann deshalb mit Äther nicht ausgeschüttelt werden, sondern wurde durch Absaugen von der alkalischen Flüssigkeit getrennt und auf Thonplatten gebracht. Die graubraune krystallinische Masse erwies sich als schwer löslich in Alkohol, beinahe unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol, Aceton und Methylalkohol, dagegen löslich in Phenol. Durch Kochen mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler wurde versucht, Lösung zu erzielen; hiebei wurden mehrere Krystallisationen erhalten, deren Schmelzpunkte 247, 243, 236, 223, 208 und 205 waren.

Schmelzpunktsbestimmungen von Mischungen dieser Körper liessen darauf schliessen, dass hier zwei verwandte Körper vorlagen, deren Schmelzpunkte sich mit den Grenzwerten der gefundenen annähernd decken mussten. Noch zwei weitere Darstellungen, Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln sowie auch durch Fällung der alkoholischen Lösung führten zu keinen besseren Resultaten. Es zeigte sich bei diesen Versuchen, dass je längere Zeit die Mischungen erwärmt worden waren, um so tiefer der Schmelzpunkt gefunden wurde; namentlich nach dem Erwärmen mit Anilin deckte er sich mit dem niedrigsten bei 205°.

Endlich gelang es, durch Eintragen der eben noch gelöst werdenden Quantität des Gemenges in siedenden Alkohol und rasches Abkühlen einen konstant bei 247° und einen konstant bei 205° schmelzenden Körper zu isolieren. Weitere Krystallisationen, welche aus der Mutterlauge stammten und keinen gleichmässigen Schmelzpunkt zeigten, wurden vereinigt und durch Sublimation der bei 205° schmelzende Körper als farblose Nadeln erhalten.

Ausgeführte Analysen über den bei 247° schmelzenden Körper, welcher farblose oktaëdrische Krystalle bildet, ergaben: aus 0,1878 g Substanz 0,5229 CO_2 oder 75,89 % C und 0,0879 g H_2O oder 5,03 % H; ferner 0,2405 g Substanz bei 17° und 731 mm Druck 20,4 ccm feuchten Stickstoff gleich 9,3 % N und 0,2034 g Substanz bei 16° und 736 mm Druck 16,6 ccm = 9,4 % Stickstoff, übereinstimmend auf die Formel:

$$C_6H_4(CONHC_6H_5)^2$$

C	berechnet:	75,9 %,	gefunden:	75,89 %,
H	„ :	5,12 %,	„ :	5,2 %,
N	„ :	8,9 %,	„ :	9,3 und 9,4 %.

Für den bei 205° schmelzenden Körper ergab die Analyse aus 0,2292 Substanz 0,6360 g CO_2 oder 75,6 % C und 0,0675 g H_2O oder 4,32 % H; ferner 0,1995 Substanz gab bei 23° und 740 mm Druck 11,6 ccm feuchten Stickstoff gleich 6,4 % N und 0,2054 Substanz bei 20° und 741 mm Druck 11,65 ccm, entsprechend 6,32 % N.

Diese Zahlen finden Ausdruck in der Formel:

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{matrix}NC_6H_5,$$

oder in Prozenten:

C	berechnet:	75,3 %,	gefunden:	75,6 %,
H	„ :	4,03 %,	„ :	4,3 %,
N	„ :	6,27 %,	„ :	6,3 und 6,4 %.

Es bildet also das Anilin bei vorsichtigem Arbeiten unter guter Kühlung zwei Verbindungen — ein secundäres und ein tertiäres Amin — von denen bis jetzt nur Pthalanil beschrieben war. Das secundäre Amin geht sehr leicht, so z. B. schon in der Wärme, unter Abspaltung eines Moleküls der Base in das tertiäre über.

Säurederivate von Aldoximen und Ketoximen.

Wie in der Einleitung schon erwähnt, hatten die im hiesigen Laboratorium von Kieffer[1]) und Wacker[2]) ausgeführten Versuche gelehrt, dass die verschiedenen Säurechloride je nach ihrer Natur zu ganz verschiedenen Verbindungen mit Basen führen können. Es erschien deshalb interessant, auf Aldoxime und Ketoxime solche Säurechloride einwirken zu lassen und zu sehen, ob direkte Verbindung der Oxime oder eine Spaltung bezw. Umlagerung derselben erfolge; soweit Verbindungen erzielt wurden, wurde deren Verhalten zu Natriumalkoholat bezw. Natriumkarbonat geprüft.

1. Phtalylderivate.

a) Phtalylantianisaldoxim.

Antianisaldoxim wurde in verdünnter Kalilauge gelöst und unter guter Kühlung und anhaltendem Schütteln die äquivalente Menge Phtalylchlorid zugesetzt; es bildete sich nach einiger Zeit ein weisslicher, krystallinischer Niederschlag, welcher auf einer Wittschen Filterplatte gesammelt und gut ausgewaschen wurde. Der Schmelzpunkt dieses Rohmaterials lag ungefähr

[1]) Beitrag zu den Reaktionen der Säurechloride, Erlangen 1894.
[2]) Dissertation, Erlangen 1894.

bei 130°; es war schwer löslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Benzol, Methylalkohol, Methylal, löste sich leicht in Phenol, Chloroform, Aceton und Eisessig.

Durch Lösen in heissem Aceton konnten Krystalle vom Schmelzpunkt 155° erzielt werden, welche nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 160° schmolzen.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2148 g Substanz lieferten 0,5229 CO_2, entsprechend 66,4 % Kohlenstoff und 0,09 g H_2O gleich 4,7 % Wasserstoff, ferner 0,1906 g Substanz bei 735 mm Druck und 17° C. 11,6 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 6,51 %, und 0,2014 g Substanz bei 738 mm Druck und 14° C. 11,4 ccm gleich 6,49 % N.

Die Formel wird sein:

$$C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow CO \cdot ONCH \cdot C_6H_4OCH_3 \\ \searrow CO \cdot ONCH \cdot C_6H_4OCH_3. \end{matrix}$$

Berechnet:	Gefunden:
C 66,66 %,	66,4 %,
H 4,8 %,	4,7 %,
N 6,46 %.	6,51 und 6,49 %.

Molekulargewichtsbestimmung:

in Eisessig. Gefriermethode.

Angewandtes Lösungsmittel.	Angewandte Substanz.	Erniedrigung.	Gefunden.	Berechnet.
20,0	0,2135	0,098	425,1	432.
	0,2822	0,169	448,5.	

b) Phtalylantibenzaldoxim.

Antibenzaldoxim wird in der Kälte in Kalilauge klar gelöst und unter Schütteln vorsichtig in kleinen Portionen die berechnete Menge Phtalylchlorid zugesetzt. Es bildet sich eine ölige Schichte, welche nach einiger Zeit erstarrt; diese wird von der alkalischen Lösung getrennt, mit Wasser gewaschen und in Äther aufgenommen. Nach dem Entwässern und Abdunsten

der Ätherlösung hinterblieben schwach gelb gefärbte Krystalle, welche, mehrmals aus heissem absoluten Alkohol umkrystallisiert, farblose Oktaëder vom Schmelzpunkt 102° ergeben.

Die Analyse dieses Phtalylantibenzaldoxims ergab aus 0,1311 g Substanz bei 745 mm Druck und 10° C. 8,5 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 7,63 %, und 0,1665 g Substanz bei 12° und 735 mm Druck 10,9 ccm = 7,53 % feuchten Stickstoff, ferner lieferten 0,1803 g Substanz 0,4787 g CO_2 oder 70,91 % C und 0,0675 g H_2O gleich 4,15 % Wasserstoff, übereinstimmend mit der Formel

$$C_6H_5 . HC = NOCO \diagdown C_6H_4,$$
$$C_6H_5 . HC = NOCO \diagup$$

berechnet in Prozenten:

C	70,96	gefordert,	70,91 gefunden,
H	4,3	„	4,15 „
N	7,52	„	7,63 und 7,53 gefunden.

Molekulargewichtsbestimmung:

in Benzol.		durch Gefrierpunktserniedrigung.		
Lösungsmittel.	Substanz.	Erniedrigung.	Gefunden.	Berechnet.
15,2	0,2012	0,198	335	372.
	0,3650	0,339	354.	

c) Phtalylacetophenonoxim.

Zur Darstellung des Acetophenonoxims wurden 12 g Acetophenon mit Kalilauge angeschüttelt, hiezu unter Schütteln und mässigem Erwärmen eine klare Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat gegeben, wobei etwa das Eineinhalbfache der berechneten Menge des Chlorhydrates bis zur völligen Bindung nötig war. Um einen etwa vorhandenen Überschuss von Acetophenon zu entfernen, wurde die alkalische Lösung zweimal mit je 5 ccm Äther ausgeschüttelt; durch Sättigen mit Kohlensäure wurde aus der Alkalilösung das freie Oxim als

ölige Masse abgeschieden, welches nach dem Auswaschen mit Wasser, Entwässern und wiederholtem Umkrystallisieren aus einer Mischung von Ligroïn und Petroläther völlig rein als farblose Krystalle vom Schmelzpunkte 59° erhalten wurde.

Dieses Acetophenonoxim wurde nun in verdünnter Kalilauge gelöst und unter guter Kühlung und stetigem Umschütteln in kleinen Portionen Phtalylchlorid zugegeben, wobei die Mischung stets alkalisch gehalten wurde. Das sich ölig abscheidende Phtalylacetophenonoxim wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat entwässert; nach dem Abdunsten resultierten farblose Krystalle, welche, nachdem sie aus Chloroform und später aus Alkohol umkrystallisiert worden waren, konstant bei 143° schmolzen. Diese Krystalle waren in Chloroform und Äthylacetat etwa 1 : 15, in Aceton beim Erwärmen 1 : 30, in schmelzendem Phenol 1 : 20, in starkem Alkohol 1 : 50 löslich.

Molekulargewichtsbestimmung:

in Aceton.		durch Siedepunktserhöhung.		
Lösungsmittel.	Substanz.	Erhöhung.	Gefunden.	Berechnet.
25,2	0,2112	0,035	395	
	0,2854	0,045	420	400.
	0,3560	0,058	412	
	0,3922	0,062	417.	

Die Analyse ergab aus 0,2236 g Substanz bei 18° und 737 mm Druck 14,1 ccm feuchten Stickstoff entsprechend 7,06 %. Dieser Verbindung kommt die Formel zu:

$$C_6H_4 \begin{cases} COON = C < \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \\ COON = C < \begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} \end{cases}$$

Berechnet N = 7 %; gefunden 7,06 %.

d) Phtalylbenzophenonoxim.

Benzophenonoxim wurde in verdünnter Kalilauge mit Phtalylchlorid längere Zeit geschüttelt, wobei sich ein krystallinischer Niederschlag bildete, welcher abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde; derselbe sinterte roh bei 106° zusammen und war bei 115° völlig geschmolzen. Da er noch geringe Mengen von Chlor enthielt, wurde er in gleichen Teilen Äther und Benzol gelöst, diese Lösung wiederholt mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, das Alkali wieder mit Wasser entfernt.

Die ätherische Benzollösung hinterliess nach dem Entwässern und Abdunsten farblose Krystalle, welche, auf einem Thonteller getrocknet und noch mit etwas Benzol abgespült, den Schmelzpunkt 175—177° zeigten. Die Krystalle sind in Äther, Benzol, Chloroform und Phenol ziemlich leicht, in Alkohol schwer löslich.

Die Analysen ergaben aus 0,0742 g Substanz bei 11° und 734 mm Druck 3,8 ccm = 5,83 % feuchten Stickstoff, ferner 0,0847 g Substanz bei 12° und 735 mm Druck 4,4 ccm = 6,0 % Stickstoff. 0,1024 g Substanz lieferte 0,2954 g CO_2 entsprechend 77,78 % Kohlenstoff und 0,0401 g Wasser = 4,78 % Wasserstoff, ausgedrückt in der Formel:

$$(C_6H_5)^2C = NOCO \diagdown C_6H_4.$$
$$(C_6H_5)^2C = NOCO \diagup$$

Berechnet:	Gefunden:
C = 77,8 %,	77,78 %,
H = 4,5 %,	4,7 %,
N = 5,3 %.	5,83 und 6 %.

Versuch Phtalylsynbenzaldoxim und Phtalylsynanisaldoxim darzustellen.

Synbenzaldoxim wurde mit verdünnter Kalilauge und Phtalylchlorid geschüttelt, wobei in ganz kurzer Zeit der Geruch nach Benzonitril auftrat, während nach dem

Ansäuern der Flüssigkeit nur Phtalsäureanhydrid in den Äther überging, wie der Schmelzpunkt bei 128° und die langsame Löslichkeit in Natriumkarbonatlösung beim Erwärmen bewiesen. Gleich ungünstig verlief der Versuch mit Synanisaldoxim, indem auch sofort Nitrilbildung eintrat.

Versuche mittelst Phtalsäureanhydrid Phtalylacetophenon und Phtalylbenzophenonoxim darzustellen.

Molekulare Mengen von Phtalsäureanhydrid und Acetophenonoxim wie auch von Benzophenonoxim und Phtalsäureanhydrid wurden innig gemischt und versucht, durch direkte Einwirkung des Anhydrids auf die Oxime sowohl bei Wasserbadtemperatur als auch bei 120° die Phtalylverbindungen zu erhalten. Es erfolgte indess jedesmal unter heftiger Reaktion bedeutende Wärmeentwicklung, bei Acetophenonoxim bis 168°, bei Benzophenonoxim bis 156°, und resultierte dann eine braune Masse, welche in allen vier Fällen, mit Äther extrahiert, farblose Krystalle hinterliess, die nach dem Umkrystallisieren sich als Phtalsäureanhydrid (Schmelzpunkt 128°) erwiesen, während die Oxime völlig verharzt waren.

Verhalten der Phtalyloximverbindungen bei der Verseifung.

Die oben abgehandelten Phtalylverbindungen, als: Phtalylantianisaldoxim, Phtalylantibenzaldoxim, Phtalylacetophenonoxim und Phtalylbenzophenonoxim, wurden jede mit Natriumäthylatlösung durch Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur verseift, die Lösung wurde hierauf mit Wasser verdünnt, etwas erwärmt und nach dem Erkalten durch Kohlensäure die Oxime wieder in Freiheit gesetzt. Es gelang in allen Fällen, durch

Umkrystallisieren die Oxime wieder unverändert zu regenerieren und so den Nachweis zu führen, dass keine Nitril- bezw. Anilid-Bildung stattgefunden hatte.

2. Nitrobenzoylderivate.

Nachdem durch die obigen Versuche erwiesen war, dass Phtalylchlorid mit den Anti-Aldoximen und Ketoximen direkte Verbindungen eingeht und aus diesen Verbindungen die unveränderten Oxime wieder erhältlich sind, schien es wünschenswert, die Einwirkung eines Säurechlorides zu verfolgen, in welchem eine stark negative Gruppe wie die Nitrogruppe enthalten war; es zeigte sich, dass die dargestellten Nitrobenzoylderivate sämtlich bei der Verseifung die Oxime wieder regenerierten und dass somit keine Spaltung oder Umlagerung durch das Nitrobenzoylchlorid hervorgerufen worden war.

Orthonitrobenzoylantibenzaldoxim.

Um zunächst Orthonitrobenzoylchlorid darzustellen, wurden in einem Fraktionierkolben molekulare Mengen von Ortho-Nitrobenzoësäure und Phosphorpentachlorid gemischt. Schon in der Kälte machte sich einige Reaktion bemerkbar, welche durch Erwärmen im Wasserbade unterstützt wurde. Das sich bildende Phosphoroxychlorid wurde im Vacuum aus dem Wasserbade abdestilliert.

Das Säurechlorid kann durch fraktionierte Destillation nicht gereinigt werden, da eine konstante Temperatur nicht erhalten werden kann, vielmehr bei einem Vacuum von 10 mm Druck bei 120° unter sehr heftiger Reaktion die völlige Zersetzung eintritt.

Das Chlorid wurde tropfenweise zu einer Lösung von Antibenzaldoxim in Natronlauge unter anhaltendem Schütteln und guter Kühlung zugesetzt; es schied sich nach einiger Zeit eine krümelige Masse ab. Diese Nitroverbindung wurde mit Äther ausgeschüttelt, ent-

wässert und abgedunstet; es resultierten gelbliche Nadeln, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren konstant bei 104° schmolzen. Die Krystalle waren schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther und Aceton.

Die Stickstoffbestimmung ergab aus 0,3015 g Substanz bei 23° und 741 mm Druck 28,9 ccm feuchten Stickstoff entsprechend 10,5%, aus 0,2154 g Substanz bei 21° und 741 mm Druck 20,3 ccm gleich 10% feuchtem Stickstoff.

Der Verbindung kommt die Formel zu:

$$C_6H_4 — CHNO . CO . C_6H_4NO_2;$$

für Stickstoff berechnet 9,7%, gefunden 10 und 10,5%.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Aceton nach der Siedemethode ergab:

Lösungsmittel.	Substanz.	Erhöhung.	Berechnet.	Gefunden.
24,3	0,1232	0,029	286	192
	0,2312	0,055		189.

Orthonitrobenzoylacetophenonoxim.

Molekulare Mengen von Orthonitrobenzoylchlorid und Acetophenonoxim in alkalischer Lösung wurden vorsichtig unter guter Kühlung gemischt; es trat energische Reaktion ein. Nach einigem Stehen wurde die entstandene braune krümelige Abscheidung von der alkalischen Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gut gewaschen und abgesaugt; sie erwies sich als in Äther sehr schwer, in heissem Alkohol sowie in Phenol ziemlich leicht löslich. Durch Umkrystallisieren aus heiss gesättigter alkoholischer Lösung wurden schwach rosa gefärbte Krystalle vom Schmelzpunkt 110° erhalten.

Die Analyse ergab aus 0,2699 g Substanz bei 19° und 741 mm Druck 25,9 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 10,8%. Berechnet 10,7% für die Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C : NOOC . C_6H_4 . NO_2 \\ | \\ CH_3. \end{array}$$

Die Molekulargewichtsbestimmung in Phenol nach der Gefriermethode ergab:

Lösungsmittel.	Substanz.	Erniedrigung.	Gefunden.	Berechnet.
17,2	0,1134	0,160	288	
	0,1920	0,254	287	284.
	0,2546	0,326	321.	

Ortho-Nitrobenzoylbenzophenonoxim.

Unter denselben Bedingungen, wie oben o-Nitrobenzoylacetophenonoxim angegeben, wurden durch Einwirkung molekularer Mengen von Benzophenonoxim und o-Nitrobenzoylchlorid aufeinander und nachheriges Umkrystallisieren aus heissem Alkohol farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 185° erzielt, mit welchen zunächst eine Analyse ausgeführt wurde: aus 0,0641 g Substanz bei 22° und 746 mm Druck 4,5 ccm, entsprechend 7,806 % feuchtem Stickstoff; berechnet waren 8,0 % für die Formel:

$$(C_6H_5)^2C : NO . OC . C_6H_4 . NO_2.$$

Da sich Nitrobenzoylbenzophenonoxim in Äther und Benzol schlecht löst, wurde die Molekulargewichtsbestimmung in Phenol nach der Gefriermethode ausgeführt:

Lösungsmittel.	Substanz.	Erniedrigung.	Gefunden.	Berechnet.
16,4	0,1024	0,118	370	
	0,1892	0,213	378	346.
	0,3472	0,378	392.	

Verhalten der Ortho-Nitrobenzoyloximverbindungen gegen Natriumalkoholat.

Die vorstehend beschriebenen Nitrobenzoylverbindungen von Antibenzaldoxim, Acetophenonoxim und Benzophenonoxim wurden mit Natriumäthylatlösung geschüttelt, nach längerem Schütteln resultierten in allen Fällen klare Lösungen, welche mit Wasser verdünnt und etwas erwärmt wurden. Nach dem Erkalten wurden

die alkalischen Lösungen mit Kohlensäure gesättigt und die freien Oxime mit Äther ausgeschüttelt. Die regenerierten Oxime wurden durch Bestimmung des Schmelzpunktes sowie durch Schmelzpunktsbestimmung eines Gemenges des ursprünglichen mit dem regenerierten Oxim identifiziert.

Der mit Kohlensäure gesättigten Flüssigkeit wurde nun Salzsäure im Überschuss zugesetzt und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde wiederholt mit Wasser gewaschen und hinterliess nach dem Entwässern und Abdunsten schwach gelbgraue Krystalle vom Schmelzpunkt 153°—154°, welche sich als Nitrobenzoësäure erwiesen.

Es hatten also bei diesen Versuchen weder die Oxime noch der Säurerest eine Spaltung oder Umlagerung erfahren.

3. Naphtylsulfonderivate.

Nachdem die bis jetzt abgehandelten Säurechloride mit den Oximen relativ beständige Verbindungen gaben, auch wenn stark negative Gruppen, wie z. B. die Nitrogruppe, in denselben enthalten waren, wurde nun der Versuch gemacht mit einem Säurechlorid, welches die Sulfo-Gruppe enthält. Es wurde die Wahrnehmung, welche Kieffer mit Benzolsulfochlorid gemacht hat, vollauf bestätigt. Die Sulfonderivate der Aldoxime und Ketoxime sind sehr unbeständige Verbindungen; denn schon nach wenigen Stunden wird der Schmelzpunkt zu niedrig gefunden, und namentlich bei Einfluss von Wärme zersetzen sich diese Körper in so kurzer Zeit, dass nur mit eben frisch dargestelltem Material Erfolge erzielt werden können. Die Verseifungsprodukte der Sulfonketoxime sind nicht die Oxime sondern die Umlagerungsprodukte der Oxime, nämlich die Amide.

α-Naphtylsulfonacetophenonoxim.

Das zu diesen Versuchen nötige α-Naphtalinsulfochlorid wird dargestellt, indem molekulare Mengen von α-naphtalinsulfosaurem Natrium und Phosphorpentachlorid gemischt werden; die Reaktion geht schon in der Kälte vor sich, und das gebildete Phosphoroxychlorid wird nur mit Wasser ausgewaschen, das Chlorid in Äther aufgenommen und mehrmals umkrystallisiert; es bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 63—64°.

Ein Zehntel-Grammmolekül Acetophenonoxim wurde in Kalilauge gelöst und mit der ätherischen Lösung der äquivalenten Menge α-Naphtylsulfochlorid etwa eine halbe Stunde lang geschüttelt; dann wurde der Mischung noch ein genügendes Quantum Äther zugefügt, um die entstandene Sulfonverbindung in Lösung zu bringen; die ätherische Lösung, getrennt und mehrmals mit Wasser gewaschen, hinterlässt nach dem Entwässern und Abdunsten farblose Krystalle, welche, sofort auf Thonteller gebracht, mit etwas wasserfreiem Äther den Schmelzpunkt 83—85° zeigen; schon nach Verlauf von 1 bis $1^1/_2$ Stunden beginnt derselbe auf 75—80° zu sinken. Die Krystalle sind leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig und können aus diesen Lösungsmitteln ohne Veränderung umkrystallisiert werden.

Molekulargewichtsbestimmung:

in Benzol.		durch Gefrierpunktserniedrigung.		
Lösungsmittel.	Substanz.	Erniedrigung.	Gefunden.	Berechnet.
20,0 g	0,2423	0,185	327	323.
	0,4612	0,195	311.	

Die Stickstoffbestimmungen ergaben aus 0,1704 g Substanz bei 22° und 730 mm Druck 7,2 ccm feuchten Stickstoff, gleich 4,59%, und aus 0,1725 g Substanz bei 19° und 731 mm Druck 19,1 ccm, entsprechend 4,6% Stickstoff.

Der Verbindung kommt die Formel zu:

$C_{10}H_7SO_2ONCC_6H_5CH_3$.

Berechnet: N = 4,33 %. Gefunden: 4,59 % und 4,6 %.

α-Naphtylsulfonbenzophenonoxim.

Genau wie für α-Naphtylsulfonacetophenonoxim erwähnt, wurden molekulare Mengen von Benzophenonoxim in alkalischer Lösung und α-Naphtylsulfochlorid in ätherischer Lösung anhaltend geschüttelt. Aus der Ätherlösung wurden farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 68—70° erhalten; löslich waren diese Krystalle in Äther, Benzol und Eisessig.

Molekulargewichtsbestimmung:

in Benzol. nach der Gefriermethode.

Lösungsmittel.	Substanz.	Erniedrigung.	Gefunden.	Berechnet.
20,2	0,1132	0,074	378	
	0,1944	0,123	390	387.
	0,2636	0,161	404.	

Die Analyse ergab aus 0,1921 Substanz bei 18° und 737 mm Druck 6,1 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend 3,59 %, berechnet N = 3,6 % für

$(C_6H_5)^2CNOSO_2C_{10}H_7$.

β-Naphtylsulfonacetophenonoxim.

Das β-Naphtylsulfochlorid wird analog dem α-Chlorid durch inniges Mischen von molekularen Mengen von β-naphtalinsulfonsaurem Natrium und Phosphorpentachlorid dargestellt; die Reaktion geht langsam aber schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Das Sulfochlorid wird mit Äther aufgenommen, die Ätherlösung gut ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur der Äther abgedunstet; es resultieren farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 73°.

Das β-Naphtylsulfonacetophenonoxim wird genau wie die α-Verbindung dargestellt und bildet farblose

Krystalle, welche bei 75° schmelzen und in Äther und Eisessig leicht, in Benzol aber schwer löslich sind.

Molekulargewichtsbestimmung:

in Eisessig. durch Gefrierpunktserniedrigung.

Lösungsmittel.	Substanz.	Erniedrigung.	Gefunden.	Berechnet.
20,0	0,1213	0,078	304	
	0,1824	0,113	312	323.
	0,2434	0,139	318.	

Die Analyse ergab aus 0,1943 Substanz bei 20° und 736 mm Druck 8 ccm feuchten Stickstoff = 4,6% und aus 0,213 Substanz bei 20° und 731 mm 9 ccm = 4,64% N. Somit kommt dem β-Naphtylsulfonacetophenonoxim die Formel:

$$CH_5C_6H_5CNO \,.\, SO_2C_{10}H_7$$

zu, in welcher N = 4,33% ist; gefunden 4,6 und 4,64%.

β-Naphtylsulfonbenzophenonoxim.

Durchaus analog obiger Darstellung wurde β-Naphtylsulfonbenzophenonoxim dargestellt und als farblose krystallinische Masse, welche bei 65 bis 70° unter Zersetzung schmilzt, erhalten. Es ist in Benzol schwer aber in Eisessig leicht löslich.

Molekulargewichtsbestimmung:

in Eisessig. nach der Gefriermethode.

Lösungsmittel.	Substanz.	Erniedrigung.	Gefunden.	Berechnet.
21,2	0,1122	0,055	376	
	0,2104	0,101	385	387.
	0,2843	0,133	392.	

Die Analyse ergab aus 0,1765 g Substanz bei 20° und 735 mm Druck 6,2 ccm feuchten Stickstoff. Dem Körper kommt die Formel:

$$(C_6H_5)^2CNOSO_2C_{10}H_7$$

zu, worin N = 3,6% berechnet ist; gefunden 3,9%.

Verhalten der Naphtylketoxime bei der Verseifung.

Die vier vorstehenden Naphtylketoxime wurden durch Erwärmen mit Natriumkarbonatlösung verseift, wobei es sich zeigte, dass α- und β-Naphtalinsulfonacetophenonoxim in Acet-Anilid und die freie Säure resp. das Natronsalz derselben umgelagert worden war; ebenso wurde in α- und β-Naphtylsulfonbenzophenonoxim das Benzophenonoxim in Benzanilid umgelagert. Zur Identifizierung wurden die Schmelzpunkte von Mischungen von reinem Acetanilid und dem Umlagerungsprodukte des Acetophenonoxims (112—114°) sowie von Benzanilid mit dem Umlagerungsprodukte aus Benzophenonoxim (157—160°) bestimmt, welche keine wesentlichen Abweichungen zeigten.

Die Resultate sind, kurz zusammengefasst, folgende:

Mit Benzolsulfochlorid ist eine Trennung roher Amingemische (Ptomaïne etc.), welche viel Ammoniak enthalten, mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden.

Phtalylchlorid giebt mit Anilin in wässriger alkalischer Lösung zunächst Verbindungen, welche auf einen Phtalylrest zwei Anilinreste enthalten. Aus diesen Körpern spaltet sich aber leicht ein Molekül Anilin durch Entstehung von Phtalanil ab.

Phtalylchlorid reagiert in alkalischer Lösung leicht mit Antialdoximen und Ketoximen, indem für die beiden Atome Cl zwei Aminreste aufgenommen werden. Aus den erhaltenen Verbindungen wird durch Verseifung das ursprüngliche Oxim regeneriert. (Die untersuchten Synoxime bildeten bei der Behandlung mit Phtalylchlorid sehr reichlich Nitril.)

Ortho-Nitrobenzoylchlorid zeigt im allgemeinen ein dem Phtalylchlorid (und Benzoylchlorid) analoges Verhalten.

α- sowie β-Naphtylsulfochlorid geben mit Ketoximen

Verbindungen, aus welchen bei der Verseifung mit Natriumkarbonat nicht die ursprünglichen Oxime sondern deren Umlagerungsprodukte, nämlich Anilide, hervorgehen.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ernst Beckmann, für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die gütigen Ratschläge, mit welchen er mir zur Seite stand, ehrerbietigst meinen Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Hugo Springer, evangelischer Konfession, geboren in Isny am 19. August 1865, besuchte die Volks- und Realschule in Isny, die Realanstalt in Stuttgart, das Lyceum in Esslingen. Die vorgeschriebenen drei Lehrjahre brachte ich in der Dr. Mauzschen Apotheke in Esslingen und Schweyerschen Apotheke in Dornstetten zu. Nach im September 1886 zu Stuttgart abgelegter Gehilfenprüfung konditionierte ich in Basel, Kaufbeuren, Braunfels a. d. Lahn, Bordighera (Riviera), Biel und Saarburg in Lothringen.

Im Herbste 1889 bezog ich die Universität München, an welcher ich im Frühjahre 1891 die pharmazeutische Approbationsprüfung mit der Note „gut“ bestand, hierauf studierte ich noch zwei Semester in München und bezog im Sommersemester 1892 die Universität Erlangen; seit diesem Zeitpunkte war ich nach Erledigung der für die chemische Praxis nötigen Vorarbeiten hauptsächlich mit der Ausführung vorstehender Arbeit beschäftigt.